

MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Patent number: JP2004192711
Publication date: 2004-07-08
Inventor: USUKI KAZUYUKI; MORIWAKI KENICHI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- **International:** G11B5/66; G11B5/738; H01F10/16; G11B5/62; G11B5/66;
H01F10/12; (IPC1-7); G11B5/66; G11B5/738; H01F10/16
- **European:**
Application number: JP20020358397 20021210
Priority number(s): JP20020358397 20021210

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2004192711

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively provide a perpendicular magnetic recording medium capable of high-density recording, provide a magnetic tape used as a removable magnetic recording medium, and provide a magnetic recording medium useful for a flexible disk or the like.

SOLUTION: This magnetic recording medium is provided with a recording layer formed by stacking a first magnetic layer made of a ferromagnetic metal alloy containing cobalt and a nonmagnetic metal oxide and a second magnetic layer constituted of the multilayer film of a transition metal and a precious metal on at least one surface of a support in this order.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIPI

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-192711

(P2004-192711A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int.Cl.⁷

G 11 B 5/66
G 11 B 5/738
H 01 F 10/16

F 1

G 11 B 5/66
G 11 B 5/738
H 01 F 10/16

テーマコード(参考)

5 D 006
5 E 049

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号
(22) 出願日

特願2002-358397(P2002-358397)
平成14年12月10日(2002.12.10)

(71) 出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平
(74) 代理人 100105474
弁理士 本多 弘徳
(74) 代理人 100108589
弁理士 市川 利光
(74) 代理人 100115107
弁理士 高松 猛
(74) 代理人 100090343
弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】高密度記録が可能な垂直磁気記録媒体を安価に提供すること。またリムーバブル型磁気記録媒体として使用することができる磁気テープ、フレキシブルディスク等に有用な磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】支持体の少なくとも一方の面に、コバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物から構成された第一磁性層と、遷移金属と貴金属の多層膜からなる第二磁性層をこの順に積層してなる記録層を有することを特徴とする磁気記録媒体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体の少なくとも一方の面に、コバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物から構成された第一磁性層と、遷移金属と貴金属の多層膜からなる第二磁性層をこの順に積層してなる記録層を有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気テープ、フレキシブルディスク、ハードディスク等の磁気記録媒体に関し、特に高密度磁気記録が可能な垂直磁気記録媒体に関する。 10

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、インターネット等の普及による大容量の画像情報の取り扱いに対応して、パーソナルコンピュータには大容量のハードディスクが装着されているが、このハードディスクドライブでは動画情報の保存のニーズが高く、さらに高容量化、低価格化が要求されている。また、このハードディスクに蓄積した大量の情報をバックアップしたり、あるいは他のコンピュータで利用するためには、各種のリムーバブル型の記録媒体が用いられている。

磁気テープ、フレキシブルディスク等の可撓性の磁気記録媒体は、ハードディスクと同様に情報の記録、読み出しに要する時間が短く、また情報の記録、読み出しに必要な装置も小型である等の多くの特徴を有している。このため、磁気テープ、フレキシブルディスクは代表的なリムーバブル型の記録媒体として、コンピュータのバックアップ、大量のデータの保存に用いられている。そして、少ない個数の磁気テープ、フレキシブルディスクで大量のデータを保存可能な磁気記録媒体が求められており、記録密度の更なる向上が求められている（例えば、特許文献 1～3 参照）。 20

【0 0 0 3】

このため、高密度記録特性に優れているとされている垂直磁気記録方式が注目されており、様々な記録方式、磁気ヘッド、磁気記録媒体が提案されている。しかしながら、従来の CoCr 合金、CoCrPt 合金を磁性層とする垂直磁気記録媒体で、さらに高い面記録密度を達成するためには、低ノイズ化のため、記録膜厚を 30 nm 以下にしなければならないが、この様な超薄膜では室温程度の熱によって磁化が失われる、いわゆる「熱揺らぎ」の問題が顕著なり、実用化を行う上で大きな問題となっている。一方、高い垂直磁気異方性を示し、熱揺らぎに強いとされる材料として、Co/Pd や Co/Pt といった Co 系多層膜や TbFeCo 等の希土類遷移金属合金が知られているが、この様な磁性材料では面内方向の交換結合が強く、従来の CoCrPt 系合金よりもノイズが高いといった問題があった。これらの課題に対し、最近なって、面内の交換結合と垂直磁気異方性を制御する手法として CoCrPt 系垂直磁気記録膜と上記 Co 系多層膜や希土類遷移金属合金記録膜を積層する媒体（ハイブリッド媒体あるいは CGC 媒体と呼ばれる）が提案されている。 30

【0 0 0 4】

この様なハイブリッド媒体では CoCrPt 系合金を成膜する際には基板温度を 200°C 以上に加熱し、その上の Co 系多層膜や希土類遷移金属合金を成膜する際には基板温度を室温とする必要があるため、これら 2 層の成膜工程間に冷却工程が必要であり、生産性に課題があった。また支持体として高分子基板を使用するフレキシブル媒体やポリカーボネート基板を使用しようとする場合、CoCrPt 系合金を成膜する基板温度では、これらの高分子基板が変形してしまうため、記録媒体を作製することができなかった。 40

【0 0 0 5】

【特許文献 1】

特開平 5-73880 号公報

【特許文献 2】

特開平 7-311929 号公報

【特許文献3】

特開2002-163819号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高密度記録が可能な垂直磁気記録媒体を安価に提供することを課題とするものである。またリムーバブル型磁気記録媒体として使用することができる磁気テープ、フレキシブルディスク等に有用な磁気記録媒体を提供することを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、支持体の少なくとも一方の面に、コバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物から構成された第一磁性層と、遷移金属と貴金属の多層膜からなる第二磁性層をこの順に積層してなる記録層を有することを特徴とする磁気記録媒体によって解決される。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の磁気記録媒体は、支持体の少なくとも一方の面に、コバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物から構成された第一磁性層と、遷移金属と貴金属の多層膜からなる第二磁性層をこの順に積層してなる記録層を有することを特徴とする。

本発明は、磁気異方性定数が比較的小さく、交換相互作用が小さい第一磁性層と、磁気異方性定数が大きく、交換相互作用が大きいため単独では高密度の垂直磁気記録に適さない第二磁性層をこの順に積層してなる記録層を垂直磁気記録に用いることにより、高密度でかつ高C/Nの磁気記録媒体を提供することを可能としたものである。

また、第一磁性層は、支持体の温度が室温であってもスパッタリング法等によって形成することが可能があるので、引き続きその上に成膜する第二磁性層を成膜する前に必要な、基板冷却の工程を省略することできる。また支持体としてポリカーボネートやポリエチレンナフタレートなどの高分子支持体を基板とした場合であっても、熱による基板変形が無く、記録特性が優れた磁気記録媒体を製造することができる。

第二磁性層は、遷移金属と貴金属の多層膜である。ここで、当該遷移金属と貴金属から多層膜の構造は、遷移金属からなる膜1と貴金属からなる膜2を単位とする構造が1以上積層されたものを言う。膜1および/または膜2は単体でも複数元素の混合体でもよい。該単位が複数の場合、各々の単位の元素組成は同一でも異なっていてもよい。

【0009】

以下に図面を参照して本発明を説明する。

図1は、本発明の一実施例を示す図であり、断面図である。

磁気記録媒体1は、支持体2上に、コバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性金属酸化物から構成された第一磁性層3Aと遷移金属と貴金属の多層膜からなる第二磁性層3Bをこの順に積層してなる記録層3が形成されたものである。記録層3上には、磁性層の酸化等による劣化を防止し、ヘッドや摺動部材との接触による摩耗から保護する保護層4が形成されている。また、保護層4上には、走行耐久性および耐食性等を改善する目的で潤滑層5が設けられている。

【0010】

また、上記層構成において、第一磁性層3Aと支持体2の間に、支持体2の表面性を調整するとともに、支持体2から生じた気体が第一磁性層3A等に達することを防止するために下塗り層を支持体2上に設けてもよい。そして、さらに第一磁性層3Aに形成される強磁性金属の結晶配向性を制御して記録特性を高めるための下地層を下塗り層と磁性層3Aの間に設けてもよく、下地層によって強磁性金属の結晶配向性が良好となり、図1に示したものに比べて特性がより優れたものが得られる。

磁気記録媒体が磁気テープの場合は、通常、片面に上記構成の層が設けられ、開放リール、あるいはカートリッジ内に収納されたもののいずれの形態で用いることができる。

磁気記録媒体がフレキシブルディスクである場合、通常、支持体の両面に上記構成の層が

10

20

30

40

50

設けられ、中心部には、フレキシブルディスクドライブに装着するための係合手段が装着される。

磁気記録媒体がハードディスクである場合、支持体は表面研磨されたガラス基板が通常用いられる。また、中心部には、ディスクドライブに装着するための係合手段が装着されている。

本発明の磁気記録媒体において、単磁極ヘッドを使用する際の垂直磁気記録特性を改善するため、軟磁性層を記録層と支持体の間に設けることができる。

【0011】

本発明の磁気記録媒体に形成する記録層は、コバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物から構成された第一磁性層と、遷移金属と貴金属の多層膜からなる第二磁性層を備えているので、従来のCoCrPt系合金薄膜磁性層と同様に高記録密度記録が可能となり、さらに熱搖らぎを大幅に低減することができる。また室温の基板温度で磁性層を形成することできるため、従来のCoCrPt系合金磁性層やこれとCoあるいはFeを含んだ遷移金属とPtあるいはPdを含んだ貴金属の多層膜を組み合わせた媒体より、生産性に優れている。さらに支持体を高分子基板で形成するリムーバブル型の磁気記録媒体の高容量化が可能となる。

) このコバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物からなる強磁性金属薄膜はハードディスクで提案されている、特開平5-73880号公報や特開平7-311929号公報等に記載されているものと同様の方法によって製造したものが使用できる。

【0012】

本発明の磁気記録媒体における記録層は、記録層面に対して垂直方向に磁化容易軸を有するいわゆる垂直磁気記録膜である。この磁化容易軸の方向は下地層の材料や結晶構造および磁性膜の組成と成膜条件によって制御することができる。

【0013】

本発明におけるコバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物から構成された第一磁性層は、微細な強磁性金属合金結晶が均一に分散しているので、高い保磁力を達成できるとともに、分散性が均一となる結果、ノイズの小さな磁気記録媒体を得ることができる。また本発明の記録層は、その第一磁性層上に垂直磁気異方性が高い遷移金属と貴金属の多層膜からなる第二磁性層を有しているために、熱搖らぎに強く、一度記録した磁気記録情報を長期間にわたって保持することができる。

) コバルトを含有する強磁性金属合金としてはCoと、Cr、Ni、Fe、Pt、B、Si、Ta等の元素との合金が使用できるが、Co-Pt、Co-Cr、Co-Pt-Cr、Co-Pt-Cr-Ta、Co-Pt-Cr-B等が磁気記録特性が良好であるので好ましい。

【0014】

例えば、垂直記録に使用するCoPtCr系合金の好ましい元素組成としては、Coが65~80atm%、Ptが5~20atm%、Crが10~20atm%の範囲から選択される組成が挙げられる。また、これにBやTa等の非磁性元素を添加する場合には、10atm%以下の範囲でPtまたはCrを置換するように添加すれば良い。Coの含有率が多いほど、磁化が大きくなり、信号の再生出力が高まるが、ノイズも同時に増加する。一方、CrやPt等の非磁性元素の含有率が多いほど磁化が小さくなるが、保磁力が増加するため、信号の再生出力が減少するものの、ノイズが減少する。したがって、使用する磁気ヘッドや使用機器に応じてこれらの元素の配合比率を調整することが好ましい。

【0015】

また、磁化の異方性は組成の他、成膜時のアルゴン圧などの条件によっても調整することができるが、後述の下地層の種類にも依存する。下地層を使用しない場合やアモルファス材料を使用した場合には、第一磁性層は垂直に配向しやすいが、Crまたはその合金、Ruまたはその合金を使用した場合には面内配向する場合がある。

【0016】

非磁性の金属酸化物としてはSi、Zr、Ta、B、Ti、Al等の酸化物が使用できる

10

20

30

40

40

40

が、ケイ素の酸化物を用いたものが記録特性が最も良好である。

【 0 0 1 7 】

コバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物の混合比は、強磁性金属合金：非磁性の金属酸化物 = 95 : 5 ~ 80 : 20 (原子比) の範囲であることが好ましく、90 : 10 ~ 85 : 15 の範囲であることが特に好ましい。このような範囲とすることにより、磁性粒子間の分離が十分となり、保磁力が低下することがなく、磁化量も高く維持できるので、高い信号出力が得られる。

【 0 0 1 8 】

コバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物の混合物からなる第一磁性層の厚みとしては好ましくは 5 nm ~ 60 nm、さらに好ましくは 10 nm ~ 20 nm の範囲である 10。このような厚みとすればノイズが低い媒体が得られる。

【 0 0 1 9 】

コバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物からなる第一磁性層を形成する方法としては真空蒸着法、スパッタリング法などの真空成膜法が使用できる。なかでもスパッタリング法は良質な薄膜が容易に成膜可能であることから、本発明に好適である。スパッタリング法としては DC スパッタリング法、RF スパッタリング法のいずれも使用可能である。磁気テープやフレキシブルディスクを製造しようとする場合には、スパッタリング法は連続フィルム上に連続して成膜するウェブスパッタリング装置を用いることが好ましい。

スパッタリング時の雰囲気に使用する気体はアルゴンが使用できるが、その他の希ガスを 20 使用しても良い。また非磁性の金属酸化物の酸素含有率を調整するために微量の酸素を導入しても良い。

【 0 0 2 0 】

スパッタリング法でコバルトを含有する強磁性金属合金と、非磁性の金属酸化物からなる第一磁性層を形成するためには強磁性金属合金ターゲットと非磁性の金属酸化物ターゲットの 2 種を用い、これらの共スパッタリング法を使用することも可能であるが、形成すべき強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物の組成比に合致した強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物を均質に混合した混合物ターゲットを用いると、強磁性金属合金が均一に分散した第一磁性層を形成することができる。また、この混合物ターゲットはホットプレス法で作製することができる。

30

【 0 0 2 1 】

第二磁性層の多層膜を形成する遷移金属は、少なくとも Co あるいは Fe を含むことが好ましい。貴金属としては Au、Ag、Ru、Rh、Pd、Pt、等を使用できるが、Pt あるいは Pd を用いることが好ましい。

第二の磁性層の多層膜に用いられる遷移金属と貴金属の組合せとしては、コバルト／パラジウムまたはコバルト／白金多層膜が好ましく、例えば 0.2 nm のコバルト薄膜と 0.8 nm のパラジウム薄膜を交互に総和で数層～数十層積層した多層膜が挙げられる。この様な多層膜ではパラジウムまたは白金に接するコバルトの格子歪によって垂直磁気異方性が発現すると考えられている。これら多層膜からなる第二磁性層は室温近傍で成膜した場合にも十分な磁気特性を得ることができる。

40

【 0 0 2 2 】

コバルト膜の厚みは、好ましくは 0.10 ~ 1.00 nm であり、さらに好ましくは 0.15 ~ 0.50 nm である。これよりもコバルト膜が薄くなると、記録層が磁性を失ってしまい、これ以上厚くなると保磁力が低下し、ノイズが上昇してしまう。また白金膜またはパラジウム膜の厚みは、好ましくは 0.10 ~ 2.0 nm であり、さらに好ましくは 0.40 ~ 1.20 nm である。これよりも白金膜またはパラジウム膜が薄くなると垂直磁気異方性が低下し、出力の低下やノイズの増加を生じ、これよりも厚くなると、磁化が減少するため、出力の低下を生じてしまう。多層膜からなる第二磁性層の膜厚としては 2 nm ~ 20 nm が好ましく、4 ~ 10 nm が特に好ましい。このため、上記の膜厚の膜を必要量積層することで好ましい第二磁性層の厚みを得る。これらの膜構成と後述の成膜条件 50

を制御することで、磁気記録層の垂直方向の保磁力を制御することできる。保磁力としては2000～10000Oe (160～800kA/m) の範囲であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

この第二磁性層を形成する方法としては真空蒸着法、スパッタリング法などの真空成膜法が使用できる。なかでもスパッタリング法は良質な薄膜が容易に成膜可能であることから、本発明に好適である。スパッタリング法としてはDCスパッタリング法、RFスパッタリング法のいずれも使用可能である。磁気テープやフレキシブルディスクを製造しようとする場合には、スパッタリング法は連続フィルム上に連続して成膜するウェブスパッタリング装置を用いることが好ましい。

スパッタリング時の雰囲気に使用する気体はアルゴンが使用できるが、その他の希ガスを 10 使用しても良い。

【 0 0 2 4 】

本発明の磁気記録媒体について以下、更に説明する。

支持体は、ハードディスクの場合には、ガラス、アルミニウム、カーボン、シリコンなどが使用でき、浮上ヘッドを低く安定した距離で浮上走行させるため、支持体表面は機械的あるいは化学的に鏡面研磨されていることが好ましい。また必要に応じてめっきなどの表面処理が施されたものでもかまわない。

【 0 0 2 5 】

ハードディスク用支持体の厚みは、その素材の機械強度と使用する環境や回転数に依存するため一概に決定できないが、通常0.3mm～3.0mmが好ましく、0.5mm～2.0mmがさらに好ましい。厚みが薄くなると機械強度が不足するため、面ぶれの増加によるヘッド走行状態の悪化を招き、厚みが厚くなると製造コスト、ドライブ厚みの点から好ましくない。

また、フレキシブルディスクの場合の支持体は、合成樹脂フィルム（可撓性高分子支持体）が好ましい。

具体的には、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、トリアセテートセルロース、フッ素樹脂等からなる合成樹脂フィルムが挙げられる。本発明では基板を加熱することなく良好な記録特性を達成することができるため、表面性が良好で、また入手も容易なポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレートが特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

可撓性高分子支持体の厚みは、磁気テープの場合、好ましくは3～20μm、さらに好ましくは4μm～12μmである。可撓性高分子支持体の厚みが3μmより薄いと、強度が不足し、切断やエッジ折れが発生しやすくなる。一方、可撓性高分子支持体の厚みが20μmより厚いと、磁気テープ一巻当たりに巻き取れる磁気テープ長が少なくなり、体積記録密度が低下してしまう。また剛性が高くなるため、磁気ヘッドへの当たり、すなわち追従性が悪化する。

【 0 0 2 7 】

可撓性高分子支持体の厚みは、磁気ディスクの場合、10～200μm、好ましくは20～150μm、さらに好ましくは30～100μmである。可撓性高分子支持体の厚みが10μmより薄いと、高速回転時の安定性が低下し、面ぶれが増加する。一方、可撓性高分子支持体の厚みが200μmより厚いと、回転時の剛性が高くなり、接触時の衝撃を回避することが困難になり磁気ヘッドの跳躍を招く。また、支持体の腰の強さは、下記式で表され、 $b = 10\text{ mm}$ での値が $4.9 \sim 19.6\text{ MPa}$ ($0.5\text{ kgf/mm}^2 \sim 2.0\text{ kgf/mm}^2$) の範囲にあることが好ましく、 $6.9 \sim 14.7\text{ MPa}$ ($0.7\text{ kgf/mm}^2 \sim 1.5\text{ kgf/mm}^2$) がより好ましい。

支持体の腰の強さ = $E b d^3 / 12$

なお、この式において、Eはヤング率、bはフィルム幅、dはフィルム厚さを各々表す。 50

【 0 0 2 8 】

磁気記録媒体における、可撓性高分子支持体の表面は、磁気ヘッドと接触して情報の記録および読み出しを行うために、可能な限り平滑であることが好ましい。可撓性高分子支持体表面の凹凸は、信号の記録再生特性を著しく低下させる。具体的には、後述する下塗り層を使用する場合は、光干渉式の表面粗さ計で測定した表面粗さが中心面平均粗さ (S Ra) で 5 nm 以内、好ましくは 2 nm 以内、触針式粗さ計で測定した突起高さが 1 μm 以内、好ましくは 0.1 μm 以内である。また、下塗り層を用いない場合では、光干渉式の表面粗さ計で測定した表面粗さが中心面平均粗さ (S Ra) で 3 nm 以内、好ましくは 1 nm 以内、触針式粗さ計で測定した突起高さが 0.1 μm 以内、好ましくは 0.06 μm 以内である。

10

【 0 0 2 9 】

可撓性高分子支持体表面には、平面性の改善と気体遮断性を目的として下塗り層を設けることが好ましい。記録層をスパッタリング等で形成するため、下塗り層は耐熱性に優れることが好ましく、下塗り層の材料としては、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等を使用することができる。溶剤可溶型ポリイミド樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、熱硬化型シリコーン樹脂は、平滑化効果が高く特に好ましい。下塗り層の厚みは、0.1 μm ~ 3.0 μm が好ましい。

20

熱硬化性シリコーン樹脂としては、有機基が導入されたケイ素化合物を原料としてソルゲル法で重合したシリコーン樹脂が好適に用いられる。このシリコーン樹脂は、二酸化ケイ素の結合の一部を有機基で置換した構造からなりシリコーンゴムよりも大幅に耐熱性に優れると共に、二酸化ケイ素膜よりも柔軟性に優れるため、可撓性フィルムからなる高分子支持体上に樹脂膜を形成しても、クラックや剥離が生じ難い。また、原料となるモノマーを可撓性高分子支持体上に直接塗布して硬化させることができる。しかも、一般的な有機溶剤にモノマーを溶解させて塗布することができるので、凹凸に対する回り込みも良く、平滑化効果が高い。更に、縮重合反応は、酸やキレート剤などの触媒の添加により比較的低温から進行するため、短時間で硬化させることができ、汎用の塗布装置を用いて樹脂膜を形成することができる。

また熱硬化性シリコーン樹脂は気体遮断性に優れている。このため記録層または下地層形成時に可撓性高分子支持体から発生して記録層または下地層の結晶性、配向性を阻害する気体を遮蔽する気体遮蔽性が高く、特に好適である。

30

【 0 0 3 0 】

下塗り層の表面には、磁気ヘッドやガイドポール等の摺動部材と磁気テープとの真実接触面積を低減し、または磁気ヘッドとフレキシブルディスクとの真実接触面積を低減し、摺動特性を改善することを目的として、微小突起 (テクスチャ) を設けることが好ましい。また、微小突起を設けることにより、可撓性高分子支持体の取り扱い性も良好になる。微小突起を形成する方法としては、球状シリカ粒子を塗布する方法、エマルジョンを塗布して有機物の突起を形成する方法などが使用できるが、下塗り層の耐熱性を確保するため、球状シリカ粒子を塗布して微小突起を形成するのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

微小突起の高さは 5 nm ~ 60 nm が好ましく、10 nm ~ 30 nm がより好ましい。微小突起の高さが高すぎると記録再生ヘッドと磁気記録媒体のスペーシング損失によって信号の記録再生特性が劣化し、微小突起が低すぎると摺動特性の改善効果が少なくなる。微小突起の密度は 0.1 ~ 100 個 / μm² が好ましく、1 ~ 10 個 / μm² がより好ましい。微小突起の密度が少なすぎる場合は摺動特性の改善効果が少なくなり、多過ぎると凝集粒子の増加によって高い突起が増加して記録再生特性が劣化する。

40

また、バインダーを用いて微小突起を支持体表面に固定することもできる。バインダーには、十分な耐熱性を備えた樹脂を使用することが好ましく、耐熱性を備えた樹脂としては、溶剤可溶型ポリイミド樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、熱硬化型シリコン樹脂を使用することが特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

50

記録層の下層には、下地層を設けることが好ましい。下地層としては Ti、Pt、Ru、Pd等の金属あるいはこれらの金属を主体とする合金、CrまたはCrとTi、Si、W、Ta、Zr、Mo、Nb等から選ばれる金属との合金、あるいはC等のアモルファス材料、Si、Al、Tiなどの窒化物、酸化物などをあげることができる。

この様な下地層を用いることによって、記録層の配向性や粒状性を改善できるため、記録特性が向上する。下地層の厚みは10nm～200nmが好ましく、20nm～100nmが特に好ましい。

下地層によって記録層が柱状に形成されたものが特に好ましい。柱状に形成されることによって、強磁性金属間の分離構造が安定し、高い保磁力を得ると共に、高出力が可能となり、また強磁性金属の分散が一様なものとなり低ノイズの磁気記録媒体が得られる。

【 0 0 3 3 】

更に、下地層と支持体との間には、下地層の密着性や構造を改善するために、シード層を設けることができる。シード層には、Ta、Ta-Si、Ni-P、Ni-Al、Cなどを使用することができる。

【 0 0 3 4 】

単磁極ヘッドによる垂直磁気記録を行う場合には記録層と支持体の間、好ましくは下地層と支持体あるいは下塗り層の間に軟磁性層を設けることが好ましい。軟磁性層を設けることによって、電磁変換特性を高めることができる。軟磁性材料としてはFe-Ta-C、Co-Nb-Zr、Co-Ta-Zr、Fe-Al-Si等の材料が使用できる。その膜厚としては30～200nmであることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

記録層上には保護層が設けられる。保護層は記録層に含まれる金属材料の腐蝕を防止し、磁気ヘッドと磁気記録媒体との擬似接触または接触摺動による摩耗を防止して、走行耐久性、耐食性を改善するために設けられる。保護層には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化コバルト、酸化ニッケルなどの酸化物、窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物、炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物、グラファイト、無定型カーボンなどの炭素等の材料を使用することができる。

【 0 0 3 6 】

保護層としては、磁気ヘッド材質と同等またはそれ以上の硬度を有する硬質膜であり、摺動中に焼き付きを生じ難くその効果が安定して持続するものが、摺動耐久性に優れており好ましい。また、同時にピンホールが少ないものが、耐食性に優れておりより好ましい。このような保護膜としては、CVD法で作製されるダイヤモンド状炭素(DLC)と呼ばれる硬質炭素膜が挙げられる。

保護層は、性質の異なる2種類以上の薄膜を積層した構成とすることができます。例えば、表面側に摺動特性を改善するための硬質炭素保護膜を設け、磁気記録層側に耐食性を改善するための窒化ケイ素などの窒化物保護膜を設けることで、耐食性と耐久性とを高い次元で両立することが可能となる。

【 0 0 3 7 】

保護層上には、走行耐久性および耐食性を改善するために、潤滑層が設けられる。潤滑層には、炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤等の潤滑剤が使用される。

炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類、ステアリン酸ブチル等のエステル類、オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類、リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類、ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類、ステアリルアミン等のアミン類などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ-n-プロピレンオキシド重合体(CF₂-CF₂)_n

10

20

30

40

50

$\text{C}_2\text{F}_2\text{O}$)、パーカルオロイソプロピレンオキシド重合体 ($\text{C}_2\text{F}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{C}_2\text{F}_2\text{O}$)
またはこれらの共重合体等である。具体的には、分子量末端に水酸基を有するパーカルオロメチレン-パーカルオロエチレン共重合体 (アウジモント社製、商品名 FOM BLIN Z-DOL) 等が挙げられる。

【0039】

極圧添加剤としては、リン酸トリラウリル等のリン酸エステル類、亜リン酸トリラウリル等の亜リン酸エステル類、トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類、二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤などが挙げられる。

【0040】

上記の潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用することができ、潤滑剤を有機溶剤に溶解した溶液を、スピンドル法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ディップコート法等で保護層表面に塗布するか、真空蒸着法により保護層表面に付着させればよい。潤滑剤の塗布量としては、 $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ が特に好みしい。
10

【0041】

また、耐食性をさらに高めるために、防錆剤を併用することが好ましい。防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、プリン、ビリミジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体、ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体等が挙げられる。これら防錆剤は、潤滑剤に混合して 20 保護層上に塗布してもよく、潤滑剤を塗布する前に保護層上に塗布し、その上に潤滑剤を塗布してもよい。防錆剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ が特に好みしい。

【0042】

テープにあっては、可撓性高分子支持体の記録層を形成した面とは反対側の面にはバックコート層を設けることが好ましい。バックコート層は磁気記録媒体と摺動部材が摺動する際に磁気記録媒体の背面の磨耗を防止する潤滑効果を有している。また、バックコート層に潤滑層に用いる潤滑剤や防錆剤を添加することによって、バックコート層側から記録層側へ潤滑剤や防錆剤が供給されるので、記録層の耐食性を長期間保持することが可能となる。また、バックコート層自体の pH を調整することで記録層の耐食性をさらに高めることもできる。
30

バックコート層はカーボンブラック、炭酸カルシウム、アルミナ等の非磁性粉体とポリ塩化ビニルやポリウレタンなどの樹脂結合剤、さらに潤滑剤や硬化剤を有機溶剤に分散した溶液をグラビア法やワイヤーバー法などで塗布し、乾燥することで作製できる。

バックコート層に防錆剤や潤滑剤を付与する方法としては、前記の溶液中に溶解しても良いし、作製したバックコート層に塗布しても良い。

【0043】

磁気記録媒体として、ハードディスクを作製する場合には、支持体として A1 またはその合金、ガラス、カーボン、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィン等を使用し、上記と同様にしてハードディスクを作製することができる。これらの材料は打ち抜き、成型等の手法によってあらかじめ所定の形状に加工したものを準備し、この表面を機械的あるいは化学的に研磨し、十分に平滑にした後、必要に応じてテクスチャーを設け、適度の表面粗さに仕上げる。
40

【0044】

以下に、可撓性高分子支持体を用いた磁気記録媒体の作製方法の一例について説明する。成膜装置を用いた可撓性高分子支持体上への記録層等の層の形成方法を説明する。

成膜装置は、真空室を有し、真空ポンプによって所定の圧力に減圧された状態でアルゴンガスがスペッタリング気体供給管から所定の流量で供給されている。可撓性高分子支持体は、巻だしロールから巻きだされ、張力調整ロールによって張力を調整されて、成膜ロールに沿って搬送された状態で、下地層、第一磁性層、第二磁性層の各々の形成用スペッタ
50

リング装置のターゲットを用いて、該支持体上に順次、下地層、第一磁性層、第二磁性層の各々の層が成膜される。

次に、記録層が形成された面を第2の成膜ロールに沿わせた状態で、上記と同様に各々の層が成膜される。

【 0 0 4 5 】

以上の工程によって、可撓性高分子支持体の両面に記録層が形成されて、巻き取りロールによって巻き取られる。

また、以上の説明では、可撓性高分子支持体の両面に記録層を形成する方法について説明をしたが、同様の方法で一方の面のみに形成することも可能である。また、上記方法では第二磁性層も同一の真空室で形成するが、別のスパッタ装置にて形成してもよい。

記録層を形成した後に、記録層上にダイヤモンド状炭素をはじめとした保護層がCVD法によって形成される。

【 0 0 4 6 】

本発明に適用可能な高周波プラズマを利用したCVD装置の一例を説明する。記録層を形成した可撓性高分子支持体は、ロールから巻き出され、バスローラによってバイアス電源からバイアス電圧が記録層に給電され成膜ロールに沿わせた状態で搬送される。

一方、炭化水素、窒素、希ガス等を含有する原料気体は、高周波電源から印加された電圧によって発生したプラズマによって、成膜ロール上の記録層上に窒素、希ガスを含有した炭素保護膜が形成され、巻き取りロールに巻き取られる。また、炭素保護膜の作製の前に記録層表面を希ガスや水素ガスによるグロー処理などによって清浄化することでより大きな密着性を確保することができる。また、記録層表面にシリコン中間層等を形成することによって密着性をさらに高めることができる。

【 0 0 4 7 】

【 実施例 】

以下に実施例、比較例を示し、本発明を説明する。

実施例 1

厚み $6.3\text{ }\mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a = 1.4\text{ nm}$ のポリエチレンナフタレートフィルム上に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、塩酸、アルミニウムアセチルアセトネート、エタノールからなる下塗り液をグラビアコート法で塗布した後、 100°C で乾燥と硬化を行い、厚み $1.0\text{ }\mu\text{m}$ のシリコン樹脂からなる下塗り層を作製した。この下塗り層上に粒子径 2.5 nm のシリカゾルと前記下塗り液を混合した塗布液をグラビアコート法で塗布して、下塗り層上に高さ 1.5 nm の突起を $10\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ の密度で形成した。また、この下塗り層は可撓性高分子支持体フィルムの両面に形成した。得られた可撓性高分子支持体フィルムを原反としてスパッタリング装置に装着した。

【 0 0 4 8 】

次にウェブスパッタリング装置に得られた原反を装着し、水冷した成膜ロール上にフィルムを密着させながら搬送し、下塗り層上にDCマグネットロンスパッタリング法でTiからなる下地層を 3.0 nm の厚みで形成し、引き続き、CoPtCr合金(Co:Pt:Cr = 70:20:10、原子比) : SiO₂ = 88:12(原子比)からなる組成の第一磁性層を 2.0 nm の厚みで形成した。この下地層、第一磁性層はフィルムの両面に成膜した。次に第一磁性層を形成した原反をバッチ式のスパッタ装置に設置し、CoターゲットとPdターゲットによる共スパッタ法でCo/Pd = 0.2 nm / 0.8 nmのCo/Pd膜を5層積層し、5 nmの第二磁性層を作成した。引き続き、同スパッタ装置でCターゲットを使用してC保護膜を第一磁性層及び第二の磁性層からなる記録層上に 1.0 nm の厚みで形成した。この、第二磁性層、保護層もフィルムの両面に成膜した。

【 0 0 4 9 】

次に、両面の保護層表面に分子末端に水酸基を有するパフルオロポリエーテル系潤滑剤(モンテフルオス社製FOMB LIN Z-DOL)をフッ素系溶剤(住友スリーエム社製HFE-7200)に溶解した溶液をグラビアコート法で塗布し、厚み 1 nm の潤滑層を形成した。

10

20

30

40

50

得られた原反から直径 9.4 mm の磁気ディスク形状に打ち抜き、これをテープ研磨した後、フレキシブルディスク用合成樹脂製カートリッジ（富士写真フィルム社製 Zipp 100 用）に組み込んで、フレキシブルディスクを作製した。

得られたフレキシブルディスクを以下に示した評価方法によって特性の評価を行い、その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

実施例 2

実施例 1において、第二磁性層 Co / Pd = 0.2 nm / 0.8 nm を Co / Pt = 0.2 nm / 0.8 nm に変更した以外は実施例 1 と同様に試料を作成した。

【 0 0 5 1 】

比較例 1

実施例 1において、第一磁性層の組成を Co : Pt : Cr = 70 : 20 : 10 (原子比)とした以外は実施例 1 と同様にフレキシブルディスクを作製した。

【 0 0 5 2 】

比較例 2

比較例 1において、下地層と第一磁性層を成膜する際の成膜温度を 150°C として成膜した以外は実施例 1 と同様にフレキシブルディスクを作製した。

【 0 0 5 3 】

(評価方法)

1. 磁気特性

垂直方向の保磁力 Hc を試料振動型磁力計 (VSM) で測定して磁気特性とした。

2. 面ぶれ

フレキシブルディスクおよびハードディスクを 3000 rpm で回転させ、中心から半径 2.5 mm の位置における面ぶれをレーザー変位計で測定した。

3. SNR

再生トラック幅 0.38 μm、再生ギャップ 0.12 μm の GMR ヘッドを用いて、線記録密度 200 kFCI の記録再生を行い（ただし、記録はリングヘッド）、再生信号ノイズ比 (SNR) を測定した。なおこのとき回転数は 3000 rpm、ヘッドは半径 2.5 mm に設けて測定した。

4. モジュレーション

前記 C/N 測定の際の再生出力をディスク一周について計測し、この出力の最小値の最大値に対する比を 100 分率で表した。

5. 耐久性

フレキシブルディスクをフレキシブルディスク用ドライブ（富士写真フィルム社製 Zipp 100 用ドライブ）で記録再生を繰り返し行いながら走行させ、出力が初期値 -3 dB となつた時点で走行を中止し、耐久時間とした。なお環境は 23°C 50% RH とした。

6. 保存性

SNR の測定条件において、30°C の環境で 1 時間後の信号出力減少を調べた。

【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

	Hc (Oe)	面ぶれ (μm)	SNR (dB)	モジュレーション (%)	耐久性 (h)	保存性 (dB)
実施例1	3000	240	45	0	98	>300
実施例2	2700	216	50	-1.9	94	>300
比較例1	1100	88	50	-8.5	94	>300
比較例2	1800	144	120	-9.6	48	<1
						測定不可

40

【 0 0 5 5 】

上記結果からわかるように、本発明の磁気記録媒体は、SNR が高く、耐久性、保存性ともに優れていることがわかる。一方、また第一磁性層に非磁性化合物 (SiO₂) を使用しなかつた比較例 1 では SNR 及び保存性が劣り、同第一磁性層を高温で作製した比較例 50

2では面ぶれが大きく、実施例に比べて全ての性能が劣る。

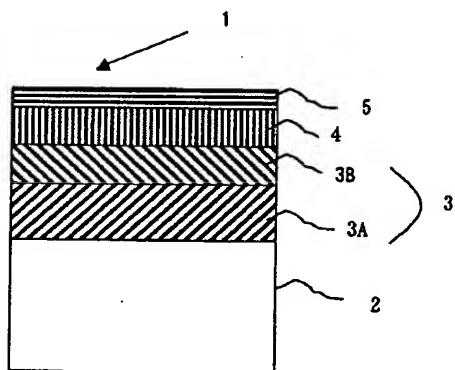
【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の一実施態様を示す図であり、支持体面に対して垂直方向に切断した断面図である。

【符号の説明】

1：磁気記録媒体、2：支持体、3 A：第一磁性層、3 B：第二磁性層、3：記録層、4：保護層、5：潤滑層

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 白杵 一幸

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社

(72)発明者 森脇 健一

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社

F ターム(参考) 5D006 BB01 BB06 BB08 DA02 DA08 EA03 FA00

5E049 AA04 AC05 BA08